






CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES FROM AMINONITRILES**Publication number:** EP1054919**Publication date:** 2000-11-29**Inventor:** MOHRSCHLADT RALF (DE); HILDEBRANDT VOLKER (DE); FUCHS EBERHARD (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- International:** C08G69/00; C08G69/04; C08G69/08; C08G69/16; C08G69/28; C08K3/00; C08G69/00; C08K3/00; (IPC1-7): C08G69/04; C08G69/28**- european:** C08G69/00; C08G69/04; C08G69/08; C08G69/16; C08G69/28; C08K3/00P2**Application number:** EP19990910175 19990202**Priority number(s):** DE19981004023 19980202; WO1999EP00654 19990202**Also published as:** WO9938908 (A1)
 US6316588 (B1)
 EP1054919 (A0)
 DE19804023 (A1)
 CA2319745 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for EP1054919

Abstract of corresponding document: **US6316588**

A continuous process for preparing a polyamide by reacting at least one aminonitrile with water comprises: (1) reacting at least one aminonitrile with water at a temperature from 90 to 400 DEG C. and a pressure from 0.1 to 35x10⁶ Pa in a flow tube containing a Brönsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide to obtain a reaction mixture, (2) further reacting the reaction mixture at a temperature from 150 to 400 DEG C. and a pressure which is lower than the pressure in step 1, in the presence of a Brönsted acid catalyst as in (1), the temperature and pressure being selected so as to obtain a first gas phase and a first liquid or a first solid phase or a mixture of first solid and first liquid phase, and the first gas phase is separated from the first liquid or the first solid phase or from the mixture of first liquid and first solid phase, and (3) admixing the first liquid or the first solid phase or the mixture of first liquid and first solid phase with a gaseous or liquid phase comprising water at a temperature from 150 to 370 DEG C. and a pressure from 0.1 to 30x10⁶ Pa to obtain a product mixture.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 054 919 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
31.07.2002 Patentblatt 2002/31

(51) Int Cl.7: **C08G 69/04, C08G 69/28**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/00654

(21) Anmeldenummer: **99910175.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/38908 (05.08.1999 Gazette 1999/31)

(22) Anmeldetag: **02.02.1999**

(54) **KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN AUS
AMINONITRILEN**

CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDES FROM AMINONITRILES

PROCEDE EN CONTINU POUR PRODUIRE DES POLYAMIDES A PARTIR D'AMINONITRILES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL
Benannte Erstreckungsstaaten:
RO

- **HILDEBRANDT, Volker**
D-68169 Mannheim (DE)
- **FUCHS, Eberhard**
D-67227 Frankenthal (DE)

(30) Priorität: **02.02.1998 DE 19804023**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr. et al**
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-I
senbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.11.2000 Patentblatt 2000/48

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 479 306	WO-A-98/08889
DE-A- 3 534 817	DE-A- 4 339 648
DE-A- 4 443 125	US-A- 4 568 736

(72) Erfinder:

- **MOHR SCHLADT, Ralf**
D-68723 Schwetzingen (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 054 919 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen und Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

[0002] In der US 4,629,776 ist ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden aus ω -Aminonitrilen wie ω -Aminocapronitril (ACN) beschrieben. ACN wird mit Wasser in Gegenwart einer katalytischen Menge einer oxidierten Schwefelverbindung als Katalysator umgesetzt. Beispielsweise wird Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt.

[0003] In der US 4,568,736 ist ein ähnliches katalytisches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden beschrieben. Als Katalysator wird hier eine sauerstoffhaltige Phosphorverbindung, Phosphorsäure oder eine Phosphonsäure eingesetzt.

[0004] Eine vollständige Abtrennung der Katalysatoren ist in beiden Verfahren praktisch nicht möglich. Das Vorliegen der Katalysatoren im Polymer kann den Aufbau hochmolekularer Polymere behindern und spätere Verarbeitungsschritte, etwa das Verspinnen, erschweren. Zudem ist der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in den erhaltenen Polymeren hoch, so daß die Polyamide schwierig zu verarbeiten sind.

[0005] In der EP-A-0 479 306 ist die Herstellung von Polyamiden aus ω -Aminonitrilen beschrieben. Die ω -Aminonitrile, werden dabei mit Wasser in Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Phosphorverbindung als Katalysator umgesetzt. Im Verfahren werden nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von 200 bis 260°C kontinuierlich Ammoniak und Wasser durch Entspannen entfernt, und es wird gleichzeitig kontinuierlich Wasser zugesetzt, wobei der Druck im Bereich von 14 bis 24 x 10⁶ Pa (14-24 bar) gewählt wird.

[0006] Die DE-A-43 39 648 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Caprolactam durch Umsetzung von Aminocarbonsäurenitrilen mit Wasser, wobei in flüssiger Phase unter Verwendung heterogener Katalysatoren gearbeitet wird. Als heterogene Katalysatoren können dabei saure, basische oder amphotere Oxide der Elemente der 2. 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Beispielsweise kann Titandioxid eingesetzt werden. Der Katalysator wird beispielsweise in Form von Strängen eingesetzt.

[0007] Die bekannten Verfahren weisen noch teilweise unzureichende Raum-Zeit-Ausbeuten und einen zu verbessernden Molekulargewichtsaufbau auf. Zudem wird das Produkt nicht immer in der erforderlichen Reinheit erhalten.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyamiden aus Aminonitrilen und Wasser, das einen verbesserten Molekulargewichtsaufbau und eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute ohne Verunreinigung des Produktes im Vergleich zu den bekannten Verfahren gewährleistet.

[0009] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35 x 10⁶ Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis 30 x 10⁶ Pa, gegebenenfalls in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

[0010] Vorzugsweise umfassen die vorstehenden Verfahren zusätzlich folgende Stufe:

(4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3,

wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

[0011] Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 2, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

[0012] Die prinzipielle Vorgehensweise des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-197 09 390 beschrieben.

[0013] Als Aminonitril können im Gemisch prinzipiell alle Aminonitrile, d.h. Verbindungen, die sowohl mindestens eine Amino- als auch mindestens eine Nitrilgruppe aufweisen, eingesetzt werden. Unter diesen sind ω -Aminonitrile bevorzugt, wobei unter letzteren insbesondere ω -Aminoalkylnitrile mit 4 bis 12 C-Atomen, weiter bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen im Alkylenrest, oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden, wobei dort solche bevorzugt werden, die zwischen der aromatischen Einheit und der Amino- und Nitrilgruppe eine Alkylengruppe mit mindestens einem C-Atom aufweisen. Unter den Aminoalkylarylnitrilen sind insbesondere solche bevorzugt, die die Amino- und Nitrilgruppe in 1,4-Stellung zueinander aufweisen.

[0014] Als ω -Aminoalkylnitril setzt man weiter bevorzugt lineare ω -Aminoalkylnitrile ein, wobei der Alkylenrest ($-\text{CH}_2-$) vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome, weiter bevorzugt von 4 bis 9 C-Atome enthält, wie 6-Amino-1-cyanopentan (6-Aminocapronitril), 7-Amino-1-cyanoheptan, 8-Amino-1-cyanoheptan, 9-Amino-1-cyano-octan, 10-Amino-1-cyano-nonan, besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

[0015] 6-Aminocapronitril erhält man üblicherweise durch Hydrierung von Adipodinitril nach bekannten Verfahren, beispielsweise beschrieben in DE-A 836,938, DE-A 848,654 oder US 5 151 543.

[0016] Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Aminonitrile oder Gemische eines Aminonitrils mit weiteren Comonomeren, wie Caprolactam oder das untenstehend näher definierte Gemisch eingesetzt werden.

[0017] In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn man Copolyamide oder verzweigte oder kettenverlängerte Polyamide herstellen möchte, setzt man anstelle von reinem 6-Aminocapronitril folgendes Gemisch ein:

50 bis 99,99, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% 6-Aminocapronitril,
0,01 bis 50, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C_4 - C_{10} - α,ω -Dicarbonsäuren, aromatischen C_8 - C_{12} -Dicarbonsäuren und C_5 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren,
0 bis 50 bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% eines α,ω -Diamins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,
0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines α,ω - C_2 - C_{12} -Dinitrils sowie
0 bis 50 bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% eines α,ω - C_5 - C_{12} -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams.
0 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,

wobei die Summe der einzelnen Gewichtsprozentangaben 100 % beträgt.

[0018] Als Dicarbonsäuren kann man aliphatische C_4 - C_{10} - α,ω -Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure,

Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, bevorzugt Adipinsäure und Sebazinsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure, und aromatische C₈-C₁₂-Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure sowie C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexandicarbonsäure einsetzen.

[0019] Als α,ω -Diamin mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen kann man Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, bevorzugt Hexamethyldiamin, einsetzen.

[0020] Des weiteren ist es auch möglich, Salze aus den genannten Dicarbonsäuren und Diaminen einzusetzen, insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, sogenanntes AH-Salz.

[0021] Als α,ω -C₂-C₁₂-Dinitril setzt man bevorzugt aliphatische Dinitrile, wie 1,4-Dicyanbutan (Adipodinitril), 1,5-Dicyanpentan, 1,6-Dicyanhexan, 1,7-Dicyanheptan, 1,8-Dicyanoctan, 1,9-Dicyannonan, 1,10-Dicyandecan, besonders bevorzugt Adipodinitril, ein.

[0022] Gewünschtenfalls kann man auch Diamine, Dinitrile und Aminonitrile, die sich von verzweigten Alkyl- oder Arylen- oder Alkylarylenen ableiten, verwenden.

[0023] Als α,ω -C₅-C₁₂-Aminosäure kann man 5-Aminopentansäure, 6-Aminohexansäure, 7-Aminoheptansäure, 8-Aminooctansäure, 9-Aminononansäure, 10-Aminodecansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure, bevorzugt 6-Aminohexansäure, einsetzen.

[0024] Erfindungsgemäß wird in einer ersten Stufe (Stufe 1) ein Ammonitrit mit Wasser, bei einer Temperatur von ungefähr 90 bis ungefähr 400°C, vorzugsweise ungefähr 180 bis ungefähr 310°C und insbesondere bei ungefähr 220 bis ungefähr 270°C erhitzt, wobei ein Druck von ungefähr 0,1 bis ungefähr 15 x 10⁶ Pa, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 x 10⁶ Pa und insbesondere ungefähr 4 bis ungefähr 9 x 10⁶ Pa eingestellt wird. Dabei können in dieser Stufe Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase und ein Gemisch aus flüssiger oder fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden.

[0025] Erfindungsgemäß setzt man Wasser in einem Molverhältnis von Aminoalkylnitril zu Wasser im Bereich von 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:8, ganz besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:6, ein, wobei der Einsatz von Wasser im Überschuß, bezogen auf das eingesetzte Aminoalkylnitril bevorzugt ist.

[0026] Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Umsetzungsgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei kann im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen. Selbstverständlich können Druck und Temperatur auch so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-fest oder -flüssig vorliegt.

[0027] Die Abtrennung der Gasphase kann durch den Einsatz von gerührten oder nichtgerührten Abscheidekesseln oder Kesselkaskaden sowie durch den Einsatz von Verdampferapparaten erfolgen, z.B. durch Umlaufverdampfer oder Dünnschichtverdampfer, wie z.B. durch Filmextruder oder durch Ringscheibenreaktoren, die eine vergrößerte Phasengrenzfläche garantieren. Gegebenenfalls ist ein Umpumpen der Reaktionsmischung bzw. der Einsatz eines Schlaufenreaktors notwendig, um die Phasengrenzfläche zu vergrößern. Des weiteren kann die Abtrennung der Gasphase durch die Zugabe von Wasserdampf oder Inertgas in die flüssige Phase gefördert werden.

[0028] Bevorzugt wird bei einer vorgewählten Temperatur der Druck so eingestellt, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

[0029] Bevorzugt wird bei der zweiphasigen Fahrweise ein Druck gewählt, der größer ist als der zur Massetemperatur der Reaktionsmischung gehörenden Dampfdruck von reinem Wasser, jedoch kleiner als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak.

[0030] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der zweiphasigen Fahrweise wird ein senkrecht stehendes Strömungsrohr eingesetzt, das von unten nach oben durchströmt wird und gewünschtenfalls oberhalb des Produktausgangs eine weitere Öffnung zur Gasphasenabtrennung aufweist. Dieser Rohrreaktor kann vollständig oder teilweise mit Katalysatorgranulat gefüllt sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der senkrecht stehende Reaktor bei zweiphasiger Fahrweise maximal bis zur Phasengrenze mit Katalysatormaterial gefüllt.

[0031] In einer anderen, besonders bevorzugten Ausführungsform der ersten Stufe wird der Druck so gewählt, daß das Reaktionsgemisch einphasig flüssig vorliegt, d.h. im Reaktor keine Gasphase vorhanden ist. Bei dieser einphasigen Fahrweise ist die bevorzugte Ausführungsform ein Strömungsrohr, gefüllt ausschließlich mit Katalysatormaterial.

[0032] Erfindungsgemäß wird das Aminonitril/Wasser-Gemisch vor der Einführung in die erste Stufe mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt. Selbstverständlich können das Aminonitril und das Wasser auch getrennt voneinander erhitzt und in der ersten Stufe durch den Einsatz von Mischelementen vermischt werden.

[0033] Bzgl. der Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der ersten Stufe bestehen keinerlei Beschränkungen; sie wird jedoch im allgemeinen im Bereich von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 30 Minuten und ungefähr 6 Stunden gewählt.

[00334] Obwohl auch bzgl. des Umsatzes an Nitrilgruppen in Stufe 1 keinerlei Beschränkungen existieren, beträgt insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen der Umsatz an Nitrilgruppen in Stufe 1 im allgemeinen nicht weniger als ungefähr 70 mol-%, vorzugsweise mindestens ungefähr 95 mol-% und insbesondere ungefähr 97 bis ungefähr 99 mol-%, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

[00335] Den Umsatz an Nitrilgruppen ermittelt man üblicherweise mittels IR-Spektroskopie (CN-Valenz-Schwingung bei 2247 Wellenzahlen), NMR oder HPLC, bevorzugt durch IR-Spektroskopie.

[00336] Weiterhin ist es erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, die Umsetzung in Stufe 1 auch in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorsäure, phosphoriger Säure und hypophosphoriger Säure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen und Ammoniumsalzen wie Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 durchzuführen, wobei man das Molverhältnis von ω -Aminonitril zu Phosphorverbindungen im Bereich von 0,01:1 bis 1:1, bevorzugt von 0,01:1 bis 0,1:1 wählt.

[00337] Die Umsetzung wird in Stufe 1 in einem Strömungsrohr durchgerührt, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 - 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält. Wird ein sehr reines Aminonitril eingesetzt, so sollte der Anteil an Anatas im Titandioxid-Katalysator möglichst hoch sein. Vorzugsweise wird ein reiner Anatas-Katalysator eingesetzt. Enthält das eingesetzte Aminonitril Verunreinigungen, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-% an Verunreinigungen, so wird vorzugsweise ein Titandioxid-Katalysator eingesetzt, der ein Gemisch aus Anatas und Rutil enthält. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Anatas 70 bis 80 Gew.-% und der Anteil an Rutil 20 bis 30 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird in diesem Fall ein Titandioxid-Katalysator aus etwa 70 Gew.-% Anatas und etwa 30 Gew.-% Rutil eingesetzt. Der Katalysator weist vorzugsweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 5 ml/g, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 ml/g auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,005 bis 0,1 μm , besonders bevorzugt 0,01 bis 0,06 μm . Wird mit hochviskosen Produkten gearbeitet, sollte der mittlere Porendurchmesser groß gewählt werden. Die Schneidhärte ist vorzugsweise größer 20 N, besonders bevorzugt > 25 N. Die BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise mehr als 40 m^2/g , besonders bevorzugt mehr als 100 m^2/g . Bei einer kleiner gewählten BET-Oberfläche sollte das Schüttvolumen entsprechend höher gewählt werden, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen folgende Eigenschaften auf: 100 % Anatas; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,02 μm mittlerer Porendurchmesser; 32 N Schneidhärte; 116 m^2/g BET-Oberfläche oder 84 Gew.-% Anatas; 16 Gew.-% Rutil; 0,3 ml/g Porenvolumen; 0,03 μm mittlerer Porendurchmesser; 26 N Schneidhärte; 46 m^2/g BET-Oberfläche. Die Katalysatoren können dabei aus handelsüblichen Pulvern, wie sie beispielsweise von Degussa, Fint oder Kemira angeboten werden, hergestellt werden. Beim Einsatz eines Anteils an Wolframoxid werden bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt. Die Konfektionierung der Katalysatoren kann wie in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997, Seiten 98ff beschrieben erfolgen. Der Katalysator kann in jeder beliebigen geeigneten Form eingesetzt werden. Vorzugsweise wird er in Form von Formkörpern, Strängen oder Granulat, insbesondere von Granulat eingesetzt. Das Granulat ist dabei vorzugsweise so groß, daß es vom Produktgemisch gut abtrennbar ist und bei der Umsetzung die Fließfähigkeit des Produkts nicht beeinträchtigt.

[00338] Durch die Granulatform des Katalysators ist es möglich, ihn am Austrag der ersten Stufe mechanisch abzutrennen. Beispielsweise werden dazu mechanische Filter oder Siebe am Austrag der ersten Stufe vorgesehen. Wird der Katalysator zudem in der zweiten und/oder dritten Stufe ebenfalls verwendet, so liegt er vorzugsweise in der gleichen Form vor.

[00339] Erfindungsgemäß wird das in der ersten Stufe erhaltene Umsetzungsgemisch in Stufe 2 bei einer Temperatur von ungefähr 200 (150) bis ungefähr 350 (400)°C, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von ungefähr 210 (200) bis ungefähr 330 (330)°C und insbesondere im Bereich von ungefähr 230 (230) bis ungefähr 270 (290)°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1 weiter umgesetzt. Vorzugsweise ist der Druck in der zweiten Stufe mindestens ungefähr $0,5 \times 10^6$ Pa niedriger als der Druck in Stufe 1, wobei im allgemeinen der Druck im Bereich von ungefähr 0,1 bis ungefähr 45×10^6 Pa, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 15×10^6 Pa und insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 6×10^6 Pa liegt (Werte in Klammern: ohne Katalysator).

[0040] Dabei werden in Stufe 2 die Temperatur und der Druck so gewählt, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird.

[0041] Die erste gasförmige Phase, die im wesentlichen aus Ammoniak und Wasserdampf besteht, entfernt man im allgemeinen kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung, wie einer Destillationskolonne. Die bei dieser Destillation ggf. mitabgeschiedenen organischen Bestandteile des Destillats, im überwiegendem Maße nicht umgesetztes Aminonitril, können in Stufe 1 und/oder Stufe 2 vollständig oder teilweise zurückgeführt werden.

[0042] Die Verweilzeit des Umsetzungsgemisch in Stufe 2 unterliegt keinerlei Beschränkungen, beträgt jedoch im allgemeinen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 5 Stunden, vorzugsweise ungefähr 30 Minuten bis ungefähr 3 Stunden.

[0043] Die Produktleitung zwischen der ersten und zweiten Stufe enthält ggf. Füllkörper, wie Raschig-Ringe oder Sulzer-Mischelemente, die eine kontrollierte Entspannung des Umsetzungsgemischs in die Gasphase ermöglichen. Dies trifft insbesondere auf die einphasige Betriebsweise zu.

[0044] Vorzugsweise enthält auch der Reaktor der zweiten Stufe das erfindungsgemäße Katalysatormaterial, insbesondere in Granulatform. Es wurde gefunden, daß der Reaktor im Vergleich zu einem katalysatorfreien Reaktor insbesondere bei höheren Drücken und/oder bei einem großen Wasserüberschuß in der Reaktionsmischung eine weitere Verbesserung der Produkteigenschaften ermöglicht. Temperatur und Druck sollten so gewählt sein, daß die Viskosität der Reaktionsmischung klein genug bleibt, um eine Verstopfung der Katalysatoroberfläche zu vermeiden. Erfindungsgemäß werden auch am Austrag der zweiten Verfahrensstufe Siebe oder Filter eingesetzt, die die Reinheit der Reaktionsmischung garantieren und den Katalysator von der Reaktionsmischung trennen.

[0045] In Stufe 3 wird die erste flüssige oder die erste feste Phase oder das Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, vorzugsweise Wasser oder Wasserdampf, versetzt. Dies geschieht kontinuierlich. Die Menge an zugegebenem Wasser (als Flüssigkeit) liegt vorzugsweise im Bereich von ungefähr 50 bis ungefähr 1500 ml, weiter bevorzugt ungefähr 100 bis ungefähr 500 ml, jeweils bezogen auf 1 kg der ersten flüssigen oder ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase. Durch diesen Wasserzusatz werden in erster Linie die in der Stufe 2 verursachten Wasserverluste kompensiert und die Hydrolyse von Säureamidgruppen im Reaktionsgemisch gefördert. Daraus resultiert als weiterer Vorteil dieser Erfindung, daß das Gemisch der Ausgangsprodukte, wie es in Stufe 1 eingesetzt wird, lediglich mit einem kleinen Wasserüberschuß eingesetzt werden kann.

[0046] Vorzugsweise wird die Wasser enthaltende gasförmige oder flüssige Phase vor der Einleitung in Stufe 3 in einem Wärmetauscher vorgeheizt und anschließend mit der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase vermischt. Dabei können ggf. Mischelemente im Reaktor eingesetzt werden, die die Durchmischung der Komponenten fördern.

[0047] Stufe 3 kann bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa betrieben werden, beim Vorliegen einer erfindungsgemäßen Katalysatorschüttung können die für Stufe 1 geltenden Bedingungen angewendet werden. Die Temperatur beträgt sonst vorzugsweise 180 bis 300°C, besonders bevorzugt 220 bis 280°C. Der Druck beträgt vorzugsweise 1 bis 10×10^6 Pa, besonders bevorzugt 2×10^6 bis 7×10^6 Pa.

[0048] Dabei können Druck und Temperatur so aufeinander abgestimmt werden, daß das Reaktionsgemisch einphasig-flüssig oder einphasig-fest vorliegt. In einer anderen Ausführungsform werden Druck und Temperatur so gewählt, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus fester und flüssiger Phase sowie eine gasförmige Phase erhalten werden. Bei dieser Ausführungsform entspricht die flüssige oder feste Phase oder das Gemisch aus flüssiger und fester Phase dem Produktgemisch, während die gasförmige Phase abgetrennt wird. Dabei kann im Rahmen dieser Stufe die gasförmige Phase sofort von der flüssigen oder festen Phase oder dem Gemisch aus fester oder flüssiger Phase abgetrennt werden, oder das sich innerhalb dieser Stufe bildende Reaktionsgemisch kann zweiphasig flüssig-gasförmig, fest-gasförmig oder flüssig/fest-gasförmig vorliegen.

[0049] Bei einer vorgewählten Temperatur kann der Druck so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der Gleichgewichtsdampfdruck von Ammoniak, jedoch größer als der Gleichgewichtsdampfdruck der übrigen Komponenten im Reaktionsgemisch bei der vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise kann insbesondere die Abscheidung von Ammoniak begünstigt und somit die Hydrolyse der Säureamidgruppen beschleunigt werden.

[0050] Die in dieser Stufe einsetzbaren Apparaturen/Reaktoren können mit denen der Stufe 1, wie oben diskutiert, identisch sein.

[0051] Die Verweilzeit in dieser Stufe unterliegt ebenfalls keinen Beschränkungen, aus wirtschaftlichen Gründen wählt man sie jedoch im allgemeinen im Bereich zwischen ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 10 Stunden, vorzugsweise zwischen ungefähr 60 bis ungefähr 8 Stunden, besonders bevorzugt ungefähr 60 Minuten bis ungefähr 6 Stunden.

[0052] Das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch kann dann, wie weiter unten beschrieben, weiterverarbeitet werden.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Produktgemisch der Stufe 3 in einer vierten Stufe einer Nachkondensation bei einer Temperatur von ungefähr 200 bis ungefähr 350°C, vorzugsweise einer Temperatur von ungefähr 220 bis 300°C und insbesondere ungefähr 240 bis 270°C unterworfen. Stufe 4 wird bei einem Druck durchgeführt, der unterhalb des Drucks der Stufe 3 liegt, und vorzugsweise in einem Bereich von ungefähr 5 bis 1000×10^3 Pa, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 300×10^3 Pa liegt. Im Rahmen dieser Stufe werden Temperatur und Druck so gewählt, daß eine zweite Gasphase und eine zweite flüssige oder feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die das Polyamid enthalten, erhalten werden.

[0054] Vorzugsweise wird die Nachkondensation gemäß Stufe 4 so durchgeführt, daß die relative Viskosität (gemessen bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure) des Polyamids einen Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 einnimmt.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man aus der flüssigen Phase gegebenenfalls vorhandenes Wasser mittels eines Inertgases wie Stickstoff austreiben.

[0056] Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in Stufe 4 richtet sich insbesondere nach der gewünschten relativen

Viskosität, der Temperatur, dem Druck und der in Stufe 3 zugesetzten Wassermenge.

[0057] Wird die Stufe 3 einphasig betrieben, so können in der Produktleitung zwischen der Stufe 3 und der Stufe 4 ggf. Füllkörper, bestehend z.B. aus Raschig-Ringen oder Sulzer-Mischelementen, eingesetzt werden, welche eine kontrollierte Entspannung des Reaktionsgemischs in der Gasphase ermöglichen.

[0058] Auch die vierte Stufe kann mit dem erfindungsgemäßen Katalysator betrieben werden. Es wurde gefunden, daß der Einsatz des Katalysators in der Verfahrensstufe 4 insbesondere dann den Molekulargewichtsaufbau verbessert, wenn die relative Viskosität des Austrags aus der dritten oder - im Falle der dreistufigen Fahrweise - zweiten Stufe kleiner ist als $RV = 1,6$ - und/oder der molare Nitrilgruppen- und Säureamidgehalt im Polymer größer als 1 % ist, jeweils bezogen auf die Molzahl an eingesetztem Aminonitril.

[0059] In einer weiteren Ausführungsform kann erfindungsgemäß auf Stufe 3 verzichtet werden und zur Herstellung des Polyamids die Stufen (1), (2) und (4) ausgeführt werden.

[0060] Vorzugsweise wird diese Variante wie folgt durchgeführt:

[0061] In Stufe 1 wird wie vorstehend beschrieben umgesetzt.

[0062] Das Umsetzungsgemisch wird in Stufe 2 wie vorstehend beschrieben oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis ungefähr 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 7×10^6 Pa behandelt, wobei der Druck in der zweiten Stufe mindestens $0,5 \times 10^6$ Pa niedriger ist als in Stufe 1. Gleichzeitig wird die entstandene erste Gasphase von der ersten flüssigen Phase abgetrennt.

[0063] Die in Stufe 2 erhaltene erste flüssige Phase wird in Stufe 4 wie in Stufe 1 oder bei einer Temperatur im Bereich von ungefähr 220 bis 300°C und einem Druck im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 300×10^3 Pa behandelt, wobei die dabei entstehende zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase von der zweiten flüssigen Phase abgetrennt wird. Innerhalb dieser Stufe wird die relative Viskosität (gemessen wie oben definiert) des erhaltenen Polyamids auf einen gewünschten Wert im Bereich von ungefähr 1,6 bis ungefähr 3,5 durch Wahl der Temperatur und der Verweilzeit eingestellt.

[0064] Anschließend wird die so erhaltene zweite flüssige Phase nach üblichen Methoden ausgetragen und, falls dies erwünscht ist, aufgearbeitet.

[0065] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt werden.

[0066] Es ist weiterhin bevorzugt, daß in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.

[0067] In der Zeichnung ist in

Fig 1. eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

[0068] Dabei bedeuten:

V : Vorlage

ACN : Aminocapronsäurenitril

1 : Stufe 1

2 : Stufe 2

3 : Stufe 3

4 : Stufe 4

A : Austrag

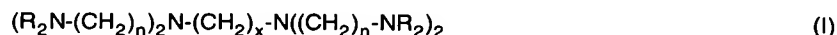
[0069] Ferner kann man im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch eine Kettenverlängerung oder eine Verzweigung oder eine Kombination aus beidem durchführen. Dazu werden dem Fachmann bekannte Substanzen zur Verzweigung bzw. Kettenverlängerung von Polymeren in den einzelnen Stufen zugesetzt. Vorzugsweise werden diese Substanzen in Stufe 3 oder 4 zugesetzt.

[0070] Als einsetzbare Substanzen sind zu nennen:

[0071] Trifunktionelle Amine oder Carbonsäuren als Verzweiger bzw. Vernetzer. Beispiele geeigneter mindestens trifunktioneller Amine oder Carbonsäuren sind beschrieben in der EP-A-0 345 648. Die mindestens trifunktionellen Amine weisen mindestens drei Aminogruppen auf, die zur Umsetzung mit Carbonsäuregruppen fähig sind. Sie weisen vorzugsweise keine Carbonsäuregruppen auf. Die mindestens trifunktionellen Carbonsäuren weisen mindestens drei zur Umsetzung mit Aminen befähigte Carbonsäuregruppen auf, die beispielsweise auch in Form ihrer Derivate, wie Ester, vorliegen können. Die Carbonsäuren weisen vorzugsweise keine zur Reaktion mit Carbonsäuregruppen befähigten Aminogruppen auf. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Trimesinsäure, trimerisierte Fettsäuren, die beispielsweise aus Ölsäure hergestellt sein können und 50 bis 60 C-Atome aufweisen können, Naphthalinpolycarbonsäuren, wie Naphthalin-1,3,5,7-tetracarbonsäure. Vorzugsweise sind die Carbonsäuren definierte organische Verbindungen und keine polymeren Verbindungen.

[0072] Amine mit mindestens 3 Aminogruppen sind beispielsweise Nitrilotrialkylamin, insbesondere Nitrilotrietha-

amin, Dialkylentriamine, insbesondere Diethylentriamin, Trialkyltetramine und Tetraalkylenpentamine, wobei die Alkylreste vorzugsweise Ethylenreste sind. Weiterhin können als Amine Dendrimere verwendet werden. Vorzugsweise weisen die Dendrimere die allgemeine Formel I auf



in der

R H oder $-(CH_2)_n-NR_1^1_2$ mit

R¹ H oder $-(CH_2)_n-NR_2^2$ mit

R² H oder $-(CH_2)_n-NR_3^3$ mit

R³ H oder $-(CH_2)_n-NH_2$ ist,

n einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6 hat und

x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 14 hat.

[0073] Vorzugsweise weist n einen ganzzahligen Wert von 3 oder 4, insbesondere 3 und x einen ganzzahligen Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, insbesondere 2 auf. Die Reste R können auch unabhängig voneinander die angegebenen Bedeutungen haben. Vorzugsweise ist der Rest R ein Wasserstoffatom oder ein Rest $-(CH_2)_n-NH_2$.

[0074] Geeignete Carbonsäuren sind solche mit 3 bis 10 Carbonsäuregruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Carbonsäuregruppen. Bevorzugte Carbonsäuren sind solche mit aromatischen und/oder heterocyclischen Kernen. Beispiele sind Benzyl-, Naphthyl-, Anthracen-, Biphenyl-, Triphenylreste oder Heterocyclen wie Pyridin, Bipyridin, Pyrrol, Indol, Furan, Thiophen, Purin, Chinolin, Phenanthren, Porphyrin, Phthalocyanin, Naphthalocyanin. Bevorzugt sind 3,5,3',5'-Biphenyltetracarbonsäure-Phthalocyanin, Naphthalocyanin, 3,5,5',5'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,3,5,7-Naphthalintetracarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, 3,5,3',5'-Bipyridyltetracarbonsäure, 3,5,3',5'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,3,6,8-Akridintetracarbonsäure, besonders bevorzugt 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und 1,2,4,5-Benzoltricarbonsäure. Derartige Verbindungen sind technisch erhältlich oder können nach dem in der DE-A-43 12 182 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Bei der Verwendung von orthosubstituierten aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise eine Imidbildung durch Wahl geeigneter Umsetzungstemperaturen verhindert.

[0075] Diese Substanzen sind mindestens trifunktionell, vorzugsweise mindestens tetrafunktionell. Dabei kann die Anzahl der funktionellen Gruppen 3 bis 16, vorzugsweise 4 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 betragen. Es werden in den erfindungsgemäßen Verfahren entweder mindestens trifunktionelle Amine oder mindestens trifunktionelle Carbonsäuren eingesetzt, jedoch keine Gemische aus entsprechenden Aminen oder Carbonsäuren. Geringe Mengen an mindestens trifunktionellen Aminen können jedoch in den trifunktionellen Carbonsäuren enthalten sein und umgekehrt.

[0076] Die Substanzen liegen in der Menge von 1 bis 50 µmol/g Polyamid, vorzugsweise 1 bis 35, besonders bevorzugt 1 bis 20 µmol/g Polyamid vor. Vorzugsweise sind die Substanzen in einer Menge von 3 bis 150, besonders bevorzugt 5 bis 100, insbesondere 10 bis 70 µmol/g Polyamid an Äquivalenten enthalten. Die Äquivalente beziehen sich dabei auf die Anzahl der funktionellen Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

[0077] Difunktionelle Carbonsäuren oder difunktionelle Amine dienen als Kettenverlängerungsmittel. Sie weisen 2 Carbonsäuregruppen auf, die mit Aminogruppen umgesetzt werden können oder 2 Aminogruppen, die mit Carbonsäuren umgesetzt werden können. Die difunktionellen Carbonsäuren oder Amine enthalten außer den Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen, die mit Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen reagieren können. Vorzugsweise enthalten sie keine weiteren funktionellen Gruppen. Beispiele geeigneter difunktioneller Amine sind solche, die mit difunktionellen Carbonsäuren Salze bilden. Sie können linear aliphatisch sein, wie C₁₋₁₄-Alkylendiamin, vorzugsweise C₂₋₆-Alkylendiamin, beispielsweise Hexylendiamin. Sie können zudem cycloaliphatisch sein. Beispiele sind Isophorondiamin, Dicycycan, Laromin. Verzweigte aliphatische Diamine sind ebenfalls verwendbar, ein Beispiel ist Vestamin TMD (Trimethylhexamethylendiamin, hergestellt von der Hüls AG). Die gesamten Amine können jeweils durch C₁₋₁₂-, vorzugsweise C₁₋₁₄-Alkylreste am Kohlenstoffgerüst substituiert sein.

[0078] Difunktionelle Carbonsäuren sind beispielsweise solche, die mit difunktionellen Diaminen Salze bilden. Es können lineare aliphatische Dicarbonsäuren sein, die vorzugsweise C₄₋₂₀-Dicarbonsäuren sind. Beispiele sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Suberinsäure. Sie können zudem aromatisch sein. Beispiele sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, wie auch dimerisierte Fettsäuren.

[0079] Die difunktionellen Grundbausteine (c) werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 55, besonders bevorzugt 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15 µmol/g Polyamid eingesetzt.

[0080] Erfindungsgemäß trägt man das in Stufe 3 erhaltene Produktgemisch oder die zweite flüssige oder zweite feste Phase oder das Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase (aus Stufe 4), die das Polyamid enthalten, vorzugsweise eine Polymerschmelze, nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe einer Pumpe, aus dem Reaktionsgefäß aus. Anschließend kann man das erhaltene Polyamid nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der DE-A 43 21 683 (S. 3, Z. 54 bis S. 4, Z. 3) ausführlich beschrieben sind, aufarbeiten.

[0081] In einer bevorzugten Ausführungsform kann man den Gehalt an cyclischem Dimer im erfindungsgemäß erhaltenen Polyamid-6 weiter reduzieren, indem man das Polyamid zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Caprolactam und anschließend mit Wasser extrahiert und/oder der Gasphasenextraktion (beispielsweise beschreiben in der EP-A-O 284 968) unterwirft. Die bei dieser Nachbehandlung anfallenden niedermolekularen Bestandteile wie Caprolactam und seine linearen sowie cyclischen Oligomere, kann man in die erste und/oder zweite und/oder dritte Stufe zurück-

führen. **[0082]** Dem Ausgangsgemisch und dem Reaktionsgemisch können in allen Stufen Kettenregler, wie aliphatische und aromatische Carbon- und Dicarbonsäuren, und Katalysatoren, wie sauerstoffhaltige Phosphorverbindungen, in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten polyamidbildenden Monomeren und Aminonitrilen, zugesetzt werden. Geeignete Kettenregler sind zum Beispiel Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Terephthalsäure sowie Triacetondiamin.

[0083] Zusatz- und Füllstoffe wie Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren werden in der Regel vor dem Granulieren, bevorzugt in der zweiten, dritten und vierten Stufe der Reaktionsmischung zugeführt. Besonders bevorzugt sind Füll- und Zusatzstoffe dann einzusetzen, wenn die Reaktions- bzw. Polymermischung im weiteren Verfahrensablauf nicht mehr in Gegenwart von Festbettkatalysatoren umgesetzt wird. Als Zusatzstoffe können die Zusammensetzungen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, eines oder mehrerer schlagzähmodifizierender Kautschuke enthalten.

[0084] Es können z.B. übliche Schlagzähmodifizier verwendet werden, die für Polyamide und/oder Polyarylenether geeignet sind.

[0085] Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glasstemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- und Oxazolingruppen.

Als Kautschuke, die die Zähigkeit der Blends erhöhen, seien z.B. folgende genannt:

[0086] EP- bzw. EPDM-Kautschuke, die mit den obigen funktionellen Gruppen gepfropft wurden. Geeignete Pfropf-reagentien sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylsäure, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

[0087] Diese Monomere können in der Schmelze oder in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalstarters wie Cumolhydroperoxid auf das Polymere aufgepfropft werden.

[0088] Die unter den Polymeren A beschriebenen Copolymere von α -Olefinen, darunter insbesondere die Ethylen-copolymere können anstelle als Polymere A auch als Kautschuke eingesetzt und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als solche beigemischt werden.

[0089] Als weitere Gruppe von geeigneten Elastomeren sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glasstemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glasstemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich im allgemeinen von Styrol, α -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

[0090] Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tert-Butyl

(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt im allgemeinen 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kem-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt im allgemeinen 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

[0091] Derartige Kautschuke, die die Zähigkeit von Polyamiden erhöhen, sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-0 208 187 beschrieben.

[0092] Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglykolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US 3,651,014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

[0093] Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

[0094] Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flamm- schutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0095] Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 4, bevorzugt 0,5 bis 3,5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

[0096] Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seiten 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimon- weiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

[0097] Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), Mangänschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobalt- schwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Fumaceoder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

[0098] Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxid- grün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Der- artige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

[0099] Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

[0100] Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Ka- lium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zink- fluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Ver- treter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

[0101] Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Ben- zophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

[0102] Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

[0103] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Probenpräparation und Analytik

[0104] Die sogenannte relative Viskosität (RV) als Maß für den Molekulargewichtsaufbau und Polymerisationsgrad wurde in 1 Gew.-%iger Lösung bei extrahiertem Material und in 1,1 Gew.-%iger Lösung bei unextrahiertem Polymer in 96%iger Schwefelsäure bei 25°C mittels Viskosimeter nach Ubbelohde bestimmt. Unextrahierte Polymere wurden vor der Analyse 20 Stunden im Vakuum getrocknet.

[0105] Die Bestimmung des Amino- und Carboxylendgruppengehalts erfolgte am extrahierten Polycaprolactam und wurde als acidimetrische Titration durchgeführt. Die Aminogruppen wurden in Phenol/Methanol 70:30 (Gew.-Teile) als Lösungsmittel mit Perchlorsäure titriert. Die Carboxylendgruppen wurden in Benzylalkohol als Lösungsmittel mit Kalilauge titriert.

[0106] Zur Extraktion wurden 100 Gew.-Teile Polycaprolactam mit 400 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 100°C für eine Dauer von 32 Stunden unter Rückfluß gerührt bzw. extrahiert und nach Entfernen des Wassers milde, das heißt ohne Nachkondensation, bei einer Temperatur von 100°C für eine Zeitdauer von 20 Stunden im Vakuum getrocknet.

Katalysatoren

Katalysator 1 Beta-Zeolith-Pulver

[0107] Als Katalysator wurde ein Beta-Zeolith von Uetikon (Zeokat-Beta) mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: $\text{SiO}_2=91\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=7.8\%$, $\text{Na}_2\text{O}=0.5\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.7\%$, BET-Oberfläche = 700 m²/g, Porengröße in Å = 7.6 x 6.7; 5.5 x 5.5, Teilchengröße 0.2-0.5 µm.

Katalysator 2 Beta-Zeolith-Stränge

[0108] 220 g β-Zeolith aus dem Beispiel 1 wurden mit 5 % Walocel® und 230 g Wasser 45 Minuten lang im Knetter verdichtet. Anschließend wurde die Masse mit 70 bar Preßdruck zu 2 mm Strängen verformt. Diese wurden bei 110°C getrocknet und bei 500°C 16 h lang calciniert.

[0109] 195 g dieser Stränge wurden mit 3 Liter 20%iger NH_4Cl -Lösung bei 80°C 2 h lang ausgetauscht und anschließend mit 10 l Wasser gewaschen. Anschließend wurde ein zweiter Austausch mit ebenfalls 3 l 20%iger NH_4Cl -Lösung bei 80°C / 2 h vorgenommen und das Produkt Cl-frei gewaschen. Nach dem Trocknen bei 110°C wurde 5 h lang bei 500°C calciniert.

Katalysator 3 Schichtsilikat Typ K10®

[0110] K10® ist ein säurebehandelter Montmorillonit von Süd-Chemie. Er hat eine BET-Oberfläche von 180-220 m²/g und ein Ionenaustauschäquivalent von 40-50 mVal/100 g.

Katalysatoren 4 und 5 TiO_2 -Stränge aus 100% bzw. 84% Anatas

[0111] Die Herstellung folgt der Beschreibung in Ertl, Knözinger, Weitkamp: "Handbook of heterogeneous catalysis", VCH Weinheim, 1997; Seite 98ff. Die in der vorstehenden Beschreibung als besonders bevorzugt beschriebenen TiO_2 -Modifikationen wurden mit Wasser, Silica-Sol und Glycerin vermischt, extrudiert und bei 550°C calciniert.

Katalysator 6 Titandioxid-Wolframoxid-Katalysator

[0112] Der verwendete Katalysator wurde durch inniges Vermischen des handelsüblichen Titandioxids VKR 611 (von Sachtleben) mit Wolframoxid und anschließende Verstrangung gemäß Beispiel 2 oder 4 erhalten.

[0113] Er besitzt folgende Spezifikation: 20 Gew.-% WO_3 , 80 Gew.-% TiO_2 ; BET-Oberfläche = 73 m²/g, Gesamtacidität ($\text{pK}_s=6,8$) = 0,56 mmol/g; Gesamtacidität ($\text{pK}_s=-3$) = 0,035 mmol/g.

Durchführung der Versuche.

[0114] Sämtliche Experimente wurden in einer mehrstufigen Miniplant-Apparatur mit Aminocapronsäurenitril (ACN) und Wasser (H_2O) als Reaktanden aus einer Vorlage V durchgeführt, die in Figur 1 dargestellt ist. Die erste Verfahrensstufe (1) mit einem Leervolumen von 1 Liter und einer Innenlänge von 1000 mm wurde vollständig mit Raschig-Ring-Füllkörpern (Durchmesser 3 mm, Länge 3 mm, zu Vergleichszwecken) oder mit Titandioxid-Granulat (Katalysator 4) gefüllt. Das Granulat bestand zu 100 % aus TiO_2 , welches in der sogenannten Anatas-Modifikation vorlag, und hatte eine Stranglänge zwischen 2 und 14 mm, eine Strangdicke von ca. 4 mm und eine spezifische Oberfläche von ungefähr 50 m²/g. Als zweite Stufe (2) wurde ein 2 Liter fassender Abscheidekessel eingesetzt. Die dritte Stufe (3) war ein mit Raschig-Ringen (Durchmesser 6 mm, Länge 6 mm, zu Vergleichszwecken) oder mit dem oben beschriebenen TiO_2 -Granulat gefülltes Strömungsrohr (Volumen 1 l, Länge 1000 mm). Die vierte Verfahrensstufe (4) bestand wiederum aus einem Abscheidekessel (Volumen 2 l), aus dem die hergestellte Polymerschmelze mit Hilfe einer Zahnradschnecke strangförmig ausgefahren wurde (A).

Tabellarische Darstellung der Beispiele.

[0115] Die Verfahrensparameter und die Produkteigenschaften sind im folgenden tabellarisch dargestellt. Als 'Durchsatz' wird der Massestrom der Reaktionsmischung durch die erste Verfahrensstufe bezeichnet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Verfahrensparameter:

	Stufe 1				Stufe 2				Stufe 3			
	ACN:H2O (molar)	Kataly- sator ¹	P [bar]	T [°C]	Stand [%]	P [bar]	T [°C]	Kataly- sator ¹	WZ [%]	P [bar]	T [°C]	
Beispiele												
1.1	1:2	TiO ₂	55	220	25	30	250	ohne	10	50	250	
V1.1	1:2	ohne	90	270	50	30	240	ohne	17	34	240	
2.1	1:4	TiO ₂	55	240	25	30	250	ohne	10	50	250	
V2.1	1:4	ohne	90	275	50	25	270	ohne	17	34	250	
3.1	1:4	TiO ₂	50	230	10	30	246	ohne	10	55	250	
3.2	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	246	ohne	10	34	251	
3.3	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	246	ohne	10	34	251	

Die Reaktionsmischungen bzw. -schmelzen aus der dritten Stufe wurden in einer vierten Stufe bei 250°C nachkondensiert.

¹ WZ = Wasserzusatz in die dritte Stufe, bezogen auf den Eingangsstrom der Reaktionsmischung in die erste Verfahrens-
stufe.

² "ohne" bedeutet eine Schüttung mit Raschig-Ringen

Beispiele	Stufe 1				Stufe 2			Stufe 3			
	ACN:H ₂ O (molar)	Kataly- sator	P [bar]	T [°C]	Stand [%]	P [bar]	T [°C]	Kataly- sator	WZ' [%]	P [ba- r]	T [°C]
4.1 & 4.2	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	247	TiO ₂	10	37	243
4.3	1:6	TiO ₂	55	240	25	30	250	ohne	10	50	250
5.1	1:4	TiO ₂	60	240	25	40	250	TiO ₂	0	38	240
5.2	1:4	TiO ₂	60	240	25	40	250	TiO ₂	10	38	240
6.1	1:4	TiO ₂	60	250	25	30	250	TiO ₂	10	41	242
6.2	1:4	TiO ₂	60	250	10	15	260	ohne	30	55	257
6.3	1:4	TiO ₂	55	240	25	30	250	ohne	10	50	250

Ergebnisse im Vergleich.

Beispiel 1:

Verdoppelung des Durchsatzes bei gleichem Molekulargewicht des Endproduktes durch Katalysatoreinsatz in Verfahrensstufe 1.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99%.

Beispiel	Katalysator	Durchsatz [g/h]	relative Produktviskosität
I.1	TiO ₂	600	1,48
V1.1	ohne Katalysator	600	1,30
V1.2	ohne Katalysator	300	1,49

Beispiel 2:

Verbesserung der relativen Produktviskosität bei gleichzeitiger Erhöhung des Durchsatzes um 50% durch Katalysatoreinsatz in Verfahrensstufe 1.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99%.

Beispiel	Katalysator	Durchsatz [g/h]	relative Produktviskosität
2.1	TiO ₂	600	1,68
V2.1	ohne Katalysator	600	1,51
V2.2	ohne Katalysator	400	1,52

Beispiel 3:

Abhängigkeit der relativen Produktviskosität von der Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils und von den Verfahrensparametern. Katalysatoreinsatz in Verfahrensstufe 1.

Beispiel	Katalysator	ACN-Reinheit [%]	Durchsatz [g/h]	relative Pro - duktviskosität
3.1	TiO ₂	99.0	300	1,81
3.2	TiO ₂	99.0	600	1,86
3.3	TiO ₂	99.5	600	2.03

Beispiel 4:

Verbesserung der Produkteigenschaften, d.h. Erhöhung des Molekulargewichts und der Carboxylendgruppenzahl (CEG) des Endproduktes, durch Katalysatoreinsatz in den Verfahrensstufen 1 und 2.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99%.

Molares ACN: Wasser-Mischungsverhältnis = 1:6.

Beispiel	Katalysator (Stufe 1)	Katalysator (Stufe 2)	Durchsatz [g/h]	relative Pro- duktivkosi- tät	CEG
4.1	TiO ₂	TiO ₂	200	1,81	81
4.2	TiO ₂	TiO ₂	600	1,77	91
4.3	TiO ₂	ohne Katalysator	600	1,65	59

Beispiel 5:

Verbesserung der Produkteigenschaften, d.h. Erhöhung des Molekulargewichts und der Carboxylendgruppenzahl (CEG) des Endproduktes, durch kontinuierliche Wasserzufuhr in die dritte Verfahrensstufe, welche mit Katalysatorgranulat gefüllt ist.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99%.

Katalysatoreinsatz in den Verfahrensstufen 1 und 2.

Beispiel 5	Katalysator (Stufe 1)	Katalysator (Stufe 2)	Wasserzusatz in Stufe 3 [%]	Durchsatz [g/h]	relative Produktviskosität	CEG
5.1	TiO ₂	TiO ₂	10	600	1,66	77
5.2	TiO ₂	TiO ₂	0	600	1,58	59

Beispiel 6:

Verbesserung der Produkteigenschaften, d.h. Erhöhung des Molekulargewichts und der Carboxylendgruppenzahl (CEG) des Endproduktes, durch Katalysatoreinsatz in den Verfahrensstufen 1 und 2.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99%.

Molares ACN:Wasser-Mischungsverhältnis = 1:4.

Beispiel 6	Katalysator (Stufe 1)	Katalysator (Stufe 2)	Durchsatz [g/h]	relative Produktivität	CEG
6.1	TiO ₂	TiO ₂	600	1.73	94
6.2	TiO ₂	ohne Katalysator	600	1.68	71
6.3	TiO ₂	ohne Katalysator	600	1.64	67

Verfahrensparameter:

		Stufe 1			Stufe 2			Stufe 3				
		ACN:H2O (molar)	Kataly- sator	P [bar]	T [°C]	Stand [%]	P [bar]	T [°C]	Kataly- sator	WZ' [%]	P [bar]	T [°C]
Beispiele												
V 7.1		1:6	ohne	87	261	25	32	246	ohne	10	34	251
V 7.2		1:6	ohne	90	252	26	30	248	ohne	10	34	252
V 7.3		1:6	ohne	89	270	25	31	246	ohne	10	32	250
7		1:6	TiO ₁	55	240	25	30	246	ohne	10	34	251

Die Reaktionsmischungen bzw. -schmelzen aus der dritten Stufe wurden in einer vierten Stufe bei 250°C nachkondensiert.

¹ WZ = Wasserzusatz in die dritte Stufe, bezogen auf den Eingangsstrom der Reaktionsmischung in die erste Verfahrensstufe.

Ergebnisse im Vergleich.

Beispiel 7:

Erhöhung der Endviskosität, Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bzw. des Durchsatzes und Verringerung von Reaktionsdruck und -temperatur durch Katalysatoreinsatz in Verfahrensstufe 1.

Reinheit des eingesetzten Aminocapronitrils: 99.5 %.

Beispiel	Katalysator	Durchsatz [g/h]	T (Stufe 1) [°C]	P (Stufe 1) [°C]	relative Produktviskosität
7	TiO ₂	600	240	55	2.03
V 7.1	ohne	155	261	87	1.56
V 7.2	ohne	300	252	90	1.30
V 7.3	ohne	460	270	89	1.25

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(3) Versetzen der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase mit einer gasförmigen oder flüssigen Phase, die Wasser enthält, bei einer Temperatur von 150 bis 370°C und einem Druck von 0,1 bis 30×10^6 Pa, gegebenenfalls in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Produktgemisch erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das zusätzlich folgende Stufe umfaßt:

(4) Nachkondensation des Produktgemischs bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 3, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

3. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Polyamids durch Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser, das die folgenden Stufen umfaßt:

(1) Umsetzung mindestens eines Aminonitrils mit Wasser bei einer Temperatur von 90 bis 400°C und einem Druck von 0,1 bis 35×10^6 Pa in einem Strömungsrohr, das einen Brönsted-Säurekatalysator, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, enthält, wobei ein Umsetzungsgemisch erhalten wird,

(2) weitere Umsetzung des Umsetzungsgemischs bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck in Stufe 1, die in Gegenwart eines Brönsted-Säurekatalysators, ausgewählt aus einem Beta-Zeolith-, Schichtsilikat- oder einem Titandioxid-Katalysator aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 0 bis 30 Gew.-% Rutil, in dem bis zu 40 Gew.-% des Titandioxids durch Wolframoxid ersetzt sein können, durchgeführt werden kann, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine erste Gasphase und eine erste flüssige oder eine erste feste Phase oder ein Gemisch aus erster fester und erster flüssiger Phase erhalten werden, und die erste Gasphase von der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder dem Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase abgetrennt wird, und

(4) Nachkondensation der ersten flüssigen oder der ersten festen Phase oder des Gemischs aus erster flüssiger und erster fester Phase bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und einem Druck, der niedriger ist als der Druck der Stufe 2, wobei die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine zweite, Wasser und Ammoniak enthaltende Gasphase und eine zweite flüssige oder zweite feste Phase oder ein Gemisch aus zweiter flüssiger und zweiter fester Phase, die (das) jeweils das Polyamid enthält, erhalten werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Stufe 1 oder in Stufe 3 oder sowohl in Stufe 1 als auch in Stufe 3 die Temperatur und der Druck so gewählt werden, daß eine flüssige oder eine feste Phase oder ein Gemisch aus flüssiger und fester Phase und eine gasförmige Phase erhalten werden, und die gasförmige Phase abgetrennt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Umsetzung gemäß Stufe 1 mit einem Molverhältnis von Aminonitril zu Wasser von 1:1 bis 1:30 erfolgt
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei in Stufe 3 die gasförmige oder flüssige Phase, die Wasser enthält, in einer Menge von 50 bis 1500 ml Wasser pro 1 kg erste flüssige oder erste feste Phase oder Gemisch aus erster flüssiger und erster fester Phase zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens eine der in den jeweiligen Stufen erhaltenen Gasphasen in mindestens eine der vorhergehenden Stufen zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei als Aminonitril ein ω -Aminoalkylnitril mit einem Alkylrest (-CH₂-) von 4 bis 12 C-Atomen oder ein Aminoalkylarylnitril mit 8 bis 13 C-Atomen umgesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei folgendes Gemisch eingesetzt wird:

von 50 bis 99,99 Gew.-% von 0,01 bis 50 Gew.-%	6-Aminocapronitril, mindestens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C ₄ -C ₁₀ - α,ω -Dicarbonsäuren, aromatischen C ₈ -C ₁₂ -Dicarbonsäuren und C ₅ -C ₈ -Cycloalkandicarbonsäuren,
von 0 bis 50 Gew.-%	eines α,ω -Diamins mit 4 - 10 Kohlenstoffatomen,
von 0 bis 50 Gew.-%	eines α,ω -C ₂ -C ₁₂ -Dinitrils sowie
von 0 bis 50 Gew.-%	einer α,ω -C ₅ -C ₁₂ -Aminosäure oder des entsprechenden Lactams,
von 0 bis 10 Gew.-%	mindestens einer anorganischen Säure oder deren Salz,

wobei die Summe der einzelnen Gew.-%-Angaben 100 % beträgt.

Claims

1. A continuous process for preparing a polyamide by reaction of at least one aminonitrile with water, which comprises:

(1) reacting at least one aminonitrile with water at a temperature from 90 to 400°C and a pressure from 0.1 to 35×10^6 Pa in a flow tube containing a Brønsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide to obtain a reaction mixture,

(2) further reacting the reaction mixture at a temperature from 150 to 400°C and a pressure which is lower than the pressure in step 1, in the presence of a Brønsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide, the temperature and pressure being selected so as to obtain a first gas phase and a first liquid or a first solid phase or a mixture of first solid and first liquid phase, and the first gas phase is separated from the first liquid or the first solid phase or from the mixture of first liquid and first solid phase, and

(3) admixing the first liquid or the first solid phase or the mixture of first liquid and first solid phase with a gaseous or liquid phase comprising water at a temperature from 150 to 370°C and a pressure from 0.1 to 30×10^6 Pa, optionally in a flow tube containing, a Brønsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide, to obtain a product mixture.

2. A process as claimed in claim 1, further comprising the following step:

(4) postcondensing the product mixture at a temperature from 200 to 350°C and a pressure which is lower than the pressure of step 3, the temperature and pressure being selected so as to obtain a second, water- and ammonia-comprising gas phase and a second liquid or second solid phase or a mixture of second liquid and second solid phase, which each comprise the polyamide.

3. A continuous process for preparing a polyamide by reaction of at least one aminonitrile with water, which comprises:

(1) reacting at least one aminonitrile with water at a temperature from 90 to 400°C and a pressure from 0.1 to 35×10^6 Pa in a flow tube containing a Brønsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide to obtain a reaction mixture,

(2) further reacting the reaction mixture at a temperature from 150 to 400°C and a pressure which is lower than the pressure in step 1, in the presence of a Brønsted acid catalyst selected from a beta-zeolite catalyst, a sheet-silicate catalyst or a titanium dioxide catalyst comprising from 70 to 100% by weight of anatase and from 0 to 30% by weight of rutile and in which up to 40% by weight of the titanium dioxide may be replaced by tungsten oxide, the temperature and pressure being selected so as to obtain a first gas phase and a first liquid or a first solid phase or a mixture of first solid and first liquid phase, and the first gas phase is separated from the first liquid or the first solid phase or from the mixture of first liquid and first solid phase, and

(4) postcondensing the first liquid or the first solid phase or the mixture of first liquid and first solid phase at a temperature from 200 to 350°C and a pressure which is lower than the pressure of step 2, the temperature and pressure being selected so as to obtain a second, water- and ammonia-comprising gas phase and a second liquid or second solid phase or a mixture of second liquid and second solid phase, which each comprise the polyamide.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the temperature and pressure in step 1 or in step 3 or in both step 1 and step 3 are selected so as to obtain a liquid or a solid phase or a mixture of liquid and solid phase and a gaseous phase, and the gaseous phase is separated off.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the reaction of step 1 is carried out using a molar ratio of aminonitrile to water of from 1:1 to 1:30.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein, in step 3, the gaseous or liquid phase comprising water is added in an amount from 50 to 1500 ml of water per 1 kg of first liquid or first solid phase or mixture of first liquid and first solid phase.

7. A process as claimed in claims 1 to 6, wherein at least one of the gas phases obtained in the respective steps is recycled into at least one of the preceding steps.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the aminonitrile used is an ω -aminoalkyl nitrile having an alkylene moiety ($-\text{CH}_2-$) of from 4 to 12 carbon atoms or an aminoalkylaryl nitrile having from 8 to 13 carbon atoms.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the following mixture is used:

from 50 to 99.99% by weight	of 6-aminocapronitrile,
from 0.01 to 50% by weight	of at least one dicarboxylic acid selected from the group consisting of aliphatic C_4 - C_{10} - α,ω -dicarboxylic acids, aromatic C_8 - C_{12} -dicarboxylic acids and C_5 - C_8 -cycloalkanedicarboxylic acids,
from 0 to 50% by weight	of an α,ω -diamine having 4-10 carbon atoms,
from 0 to 50% by weight	of an α,ω - C_2 - C_{12} -dinitrile, and
from 0 to 50% by weight	of an α,ω - C_5 - C_{12} -amino acid or of the corresponding lactam,
from 0 to 10% by weight	of at least one inorganic acid or salt thereof,

the individual weight percentages adding up to 100%.

Revendications

1. Procédé continu de préparation d'un polyamide par réaction d'au moins un aminonitrile avec de l'eau, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une réaction d'au moins un aminonitrile avec de l'eau à une température de 90 à 400°C et à une pression de 0,1 à 35 x 10⁶ Pa dans un tube d'écoulement qui contient un catalyseur à base d'acide de Brønsted, choisi parmi un catalyseur à zéolite bêta, un catalyseur à silicate lamellaire ou un catalyseur à dioxyde de titane constitué de 70 à 100% en poids d'anatase et de 0 à 30% en poids de rutil, dans lequel jusqu'à 40% en poids du dioxyde de titane peuvent être remplacés par de l'oxyde de tungstène, un mélange réactionnel étant obtenu, (2) une réaction supplémentaire du mélange réactionnel à une température de 150 à 400°C et à une pression, qui est inférieure à la pression de l'étape 1, réaction qui peut être effectuée en présence d'un catalyseur à base d'acide de Brønsted, choisi parmi un catalyseur à zéolite bêta, un catalyseur à silicate lamellaire ou un catalyseur à dioxyde de titane constitué de 70 à 100% en poids d'anatase et de 0 à 30% en poids de rutil, dans lequel jusqu'à 40% en poids du dioxyde de titane peuvent être remplacés par de l'oxyde de tungstène, la température et la pression étant choisies de façon à obtenir une première phase gazeuse et une première phase liquide ou une première phase solide ou un mélange de première phase solide et de première phase liquide, et à isoler la première phase gazeuse de la première phase liquide ou de la première phase solide ou du mélange de première phase liquide et de première phase solide, et (3) une addition, à la première phase liquide ou à la première phase solide ou au mélange de première phase liquide et de première phase solide, d'une phase gazeuse ou liquide qui contient de l'eau, à une température de 150 à 370°C et à une pression de 0,1 à 30 x 10⁶ Pa, éventuellement dans un tube d'écoulement qui contient un catalyseur à base d'acide de Brønsted, choisi parmi un catalyseur à zéolite bêta, un catalyseur à silicate lamellaire ou un catalyseur à dioxyde de titane constitué de 70 à 100% en poids d'anatase et de 0 à 30% en poids de rutil, dans lequel jusqu'à 40% en poids du dioxyde de titane peuvent être remplacés par de l'oxyde de tungstène, un mélange produit étant obtenu.

2. Procédé suivant la revendication 1, qui comprend en supplément l'étape suivante :

(4) une post-condensation du mélange produit à une température de 200 à 350°C et à une pression, qui est inférieure à la pression de l'étape 3, la température et la pression étant choisies de façon à obtenir une deuxième phase gazeuse contenant de l'eau et de l'ammoniac et une deuxième phase liquide ou une deuxième phase solide ou un mélange de deuxième phase liquide et de deuxième phase solide, qui contient respectivement le polyamide.

3. Procédé continu de préparation d'un polyamide par réaction d'au moins un aminonitrile avec de l'eau, qui comprend les étapes suivantes :

(1) une réaction d'au moins un aminonitrile avec de l'eau à une température de 90 à 400°C et à une pression de 0,1 à 35 x 10⁶ Pa dans un tube d'écoulement, qui contient un catalyseur à base d'acide de Brønsted, choisi parmi un catalyseur à zéolite bêta, un catalyseur à silicate lamellaire ou un catalyseur à dioxyde de titane constitué de 70 à 100% en poids d'anatase et de 0 à 30% en poids de rutil, dans lequel jusqu'à 40% en poids du dioxyde de titane peuvent être remplacés par de l'oxyde de tungstène, un mélange réactionnel étant obtenu, (2) une réaction supplémentaire du mélange réactionnel à une température de 150 à 400°C et à une pression, qui est inférieure à la pression de l'étape 1, réaction qui peut être effectuée en présence d'un catalyseur à base d'acide de Brønsted, choisi parmi un catalyseur à zéolite bêta, un catalyseur à silicate lamellaire ou un catalyseur à dioxyde de titane constitué de 70 à 100% en poids d'anatase et de 0 à 30% en poids de rutil, dans lequel jusqu'à 40% en poids du dioxyde de titane peuvent être remplacés par de l'oxyde de tungstène, la température et la pression étant choisies de façon à obtenir une première phase gazeuse et une première phase liquide ou une première phase solide ou un mélange de première phase solide et de première phase liquide et à isoler la première phase gazeuse de la première phase liquide ou de la première phase solide ou du mélange de première phase liquide et de première phase solide, et (4) une post-condensation de la première phase liquide ou de la première phase solide ou du mélange de première phase liquide et de première phase solide à une température de 200 à 350°C et à une pression qui est inférieure à la pression de l'étape 2, la température et la pression étant choisies de façon à obtenir une

deuxième phase gazeuse contenant de l'eau et de l'ammoniac et une deuxième phase liquide ou une deuxième phase solide ou un mélange de deuxième phase liquide et de deuxième phase solide, qui contient respectivement le polyamide.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, dans lequel, dans l'étape 1 ou dans l'étape 3 ou aussi bien dans l'étape 1 que dans l'étape 3, la température et la pression sont choisies de façon à obtenir une phase liquide ou une phase solide ou un mélange de phase liquide et de phase solide et une phase gazeuse et à isoler la phase gazeuse.
5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la réaction selon l'étape 1 est effectuée à un rapport molaire entre l'aminonitrile et l'eau de 1/1 à 1/30.
6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, dans lequel, dans l'étape 3, la phase gazeuse ou liquide, qui contient de l'eau, est ajoutée en une quantité de 50 à 1.500 ml d'eau par 1 kg de première phase liquide ou de première phase solide ou de mélange de première phase liquide et de première phase solide.
7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, dans lequel au moins une des phases gazeuses obtenues dans les étapes respectives est recyclée dans au moins une des étapes précédentes.
8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on fait réagir, comme aminonitrile, un ω -aminoalkyl-nitrile comportant un radical alkylène ($-\text{CH}_2-$) de 4 à 12 atomes de C ou un aminoalkylarylnitrile comportant 8 à 13 atomes de C.
9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on met en oeuvre le mélange suivant :

de 50 à 99,99% en poids de 0,01 à 50% en poids	de 6-aminocapronitrile, d'au moins un acide dicarboxylique, choisi parmi le groupe constitué des acides α,ω -dicarboxyliques en C_4 - C_{10} aliphatiques, des acides dicarboxyliques en C_8 - C_{12} aromatiques et des acides cycloalcanedicarboxyliques en C_5 - C_8 ,
de 0 à 50% en poids	d'une α,ω -diamine comportant 4 à 10 atomes de carbone,
de 0 à 50% en poids	d'un α,ω -dinitrile en C_2 - C_{12} , ainsi que
de 0 à 50% en poids	d'un α,ω -aminoacide en C_5 - C_{12} ou du lactame correspondant,
de 0 à 10% en poids	d'au moins un acide inorganique ou de son sel,

la somme des différentes données en % en poids étant de 100%.

